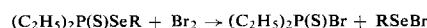
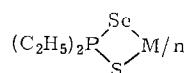


$(C_2H_5)_2P(S)Se-n-C_3H_7$ ,  $K_p = 86 - 87^\circ C / 0,06 \text{ Torr}$ ,  $n_D^{20} = 1,5738$ . Für die vorgeschlagene Konstitution dieser Ester spricht, daß aus den Produkten ihrer Umsetzung mit 1 Mol Brom, die vermutlich primär nach



verläuft, das Diäthylphosphorthiobromid isoliert werden konnte.

(1b) bildet mit Metallen Innerkomplex-Nichtelektrolyte des Typs



z. B. Bis(diäthylselenothiophosphinato)-zink(II),  $F_p = 157^\circ C$ , -cadmium(II),  $F_p = 160^\circ C$ ; oliv-grünes -nickel(II), Zers.  $> 142^\circ C$ ; grün-gelbes -blei(II),  $F_p = 132^\circ C$ ; orangefarbenes Tris(diäthylselenothiophosphinato)-wismut(III),  $F_p = 94^\circ C$ . Die Zn- und Cd-Komplexe sind wie die entsprechenden Dialkyldithiophosphinato-Komplexe (4) dieser beiden Metalle in Benzol assoziiert [3]. Die bei den Verbindungen (4) beobachtete thermische und chemische Stabilität [3] wird von ihren selenhaltigen Analoga nicht erreicht.

Eingegangen am 13. April 1964 [Z 726]

[1] W. Kuchen, K. Stroenberg u. J. Metten, Chem. Ber. 96, 1733 (1963).

[2] Nach M. J. Kabachnik, T. A. Mastrukowa, A. E. Shipow u. T. A. Melentyewa, Tetrahedron 9, 10 (1960), liegt die analoge Säure  $(C_2H_5)_2P(S)OH$  in wäßrig-alkoholischen Lösungen nahezu vollständig in der Thionoform vor. Die negative Ladung ist also erwartungsgemäß fast ausschließlich am elektronegativeren Atom fixiert.

[3] W. Kuchen u. J. Metten, Angew. Chem. 72, 584 (1960); W. Kuchen, J. Metten u. A. Judat, Chem. Ber., im Druck.

## Die Kristallstruktur der Rubidium- und Caesium-hexachloro-, -bromo- und -jodo-rhenate(IV)

Von Priv.-Doz. Dr. H. J. Berthold und cand. chem. G. Jakobson

Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie der Universität Mainz

Alle Rubidium- und Cäsium-hexachloro-, -bromo- und -jodo-rhenate(IV) kristallisieren im „Antifluoritgitter“ des  $K_2PtCl_6$  (Raumgruppe  $O_h^5$ -Fm3m). Die Gitterkonstanten (einschließlich der von uns für  $K_2ReCl_6$  [1–3] und  $K_2ReBr_6$  [2,4] gefundenen Werte) sind [5]:

M	$M_2ReCl_6$	$M_2ReBr_6$	$M_2ReJ_6$
K	$9,840 \pm 0,005 \text{ \AA}$	$10,382 \pm 0,005 \text{ \AA}$	—
Rb	$9,974 \pm 0,005$	$10,485 \pm 0,01$	$11,31 \pm 0,02$
Cs	$10,260 \pm 0,005$	$10,685 \pm 0,01$	$11,44 \pm 0,02$

Die Werte für  $K_2ReCl_6$  und  $K_2ReBr_6$  entstammen Film- und Zählrohrgoniometeraufnahmen. Die übrigen Werte wurden durch Auswertung asymmetrischer Pulverfilme (Kameradurchmesser 57,3 mm) gewonnen. Die Genauigkeit der Angaben ist durch die bei der Herstellung sowie beim Umkristallisieren leicht eintretende teilweise hydrolytische Zersetzung der schwerlöslichen Substanzen unter Einbau von Hydroxyl- oder Sauerstoff-Ionen ins Gitter begrenzt.

Die Präparate wurden durch Kochen von  $Re_2O_7$  mit dem jeweils gewünschten Rb- oder Cs-Halogenid in konzentrierten Lösungen der entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren gewonnen. Nach dem Verkochen des bei der Reduktion des Rheniums freigesetzten Halogens wurde eingengt, das auskristallisierte Komplexsalz nach der Filtration durch

traktion von Alkalihalogenid (und Jod) befreit und aus der entsprechenden konzentrierten Halogenwasserstoffsäure umkristallisiert. Die Jodide konnten wegen ihrer Schwerlöslichkeit nicht umkristallisiert werden.

$Rb_2ReCl_6$  und  $Cs_2ReCl_6$  sind wie  $K_2ReCl_6$  grün gelb,  $Rb_2ReBr_6$  und  $Cs_2ReBr_6$  sind rot (etwas heller als das dunkelrote  $K_2ReBr_6$ ).  $Rb_2ReJ_6$  und  $Cs_2ReJ_6$  sind wie  $K_2ReJ_6$  tief schwarz.

Eingegangen am 9. April 1964 [Z 719]

[1] B. Aminoff, Z. Kristallogr. A 94, 246 (1936); C. M. Nelson, G. E. Boyd u. Wm. T. Smith, J. Amer. chem. Soc. 76, 348 (1954).

[2] J. Dalziel, N. S. Gill, R. S. Nyholm u. R. D. Peacock, J. chem. Soc. (London) 1958, 4012.

[3] H. G. Smith u. G. E. Bacon, Rome Abstracts S 2.19, Supplement zu Acta crystallogr. 16 (1963).

[4] D. H. Templeton u. C. H. Dauben, J. Amer. Chem. Soc. 73, 4492 (1951).

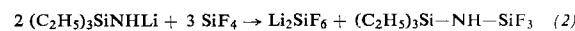
[5] Die Struktur von  $K_2ReJ_6$  ist noch nicht bekannt; vgl. z. B. J. C. Morrow, J. physic. Chem. 60, 19 (1956).

## Darstellung fluorhaltiger Si–N-Verbindungen über $SiF_4$ [1]

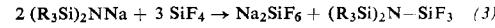
Von Prof. Dr. U. Wannagat und Dr. H. Bürger

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Graz (Österreich)

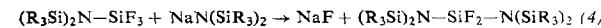
Während  $SiCl_4$  (und analog auch höhere Siliciumhalogenide) mit (a)  $NH_3$ , (b)  $RNH_2$ , (c) Pyridin (= Py) oder (d)  $(R_3Si)_2NH$  zu (a)  $[Si(NH_3)_2]_x$ , (b)  $Cl_3SiNH_3$ , (c)  $SiCl_4Py_2$ , (d)  $Cl_3SiNH_3R_3$  reagiert, bildet  $SiF_4$  mit den gleichen Partnern nur die Addukte (a)  $SiF_4(NH_3)_2$  (1), (b)  $SiF_4(NH_2R)_2$  (2) und (c)  $SiF_4Py_2$ . Mit  $(R_3Si)_2NH$  setzt es sich bis  $120^\circ C$  nicht um. Dagegen reagiert es mit silylsubstituierten Alkali-amiden ( $R = CH_3$ ) bereits bei  $-78^\circ C$  lebhaft:



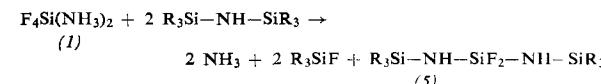
oder



(3) reagiert bei Raumtemperatur weiter:



Im Gegensatz zum  $SiF_4$  reagiert das feste, kristalline  $F_4Si(NH_3)_2$  (1), die älteste bekannte Si–N-Verbindung [3], lebhaft bei  $100^\circ C$  in Lösung oder Suspension mit Hexamethyldisilazan, im wesentlichen nach:



$F_4Si(NH_2R)_2$  an Stelle von (1) läßt daneben  $R_3SiNHR$  und  $(R_3Si)_2NR$  entstehen; das  $NH_3$  wird durch  $(R_3Si)_2NH$  anscheinend nicht nur aus seiner koordinativen Bindung an  $SiF_4$  verdrängt.

Cyclosilazane  $[-R_2Si-NH-]_3$  oder 4 werden beim Erhitzen in fein gemengtem Zustand mit  $F_4Si(NH_3)_2$  in ein Gemisch linearer Silazane  $F-[SiR_2-NH]_n-SiR_2F$  mit  $n = 0, 1$  (6), 2 und 3 zerlegt. Weitere Produkte sind  $[-F_2Si-NH-]_x$  und  $NH_3$ . Das 1,3-Difluortetramethyldisilazan (6),  $F-SiR_2-NH-SiR_2-F$ ,

Verb.	Siedepunkt [°C/Torr]	$n_D^{20}$	$\delta$ [*] [Hz]	J ( $H^{-1}F$ ) [Hz]
(2)	144/738	1,3876	-16,5	0,75
(3)	133/748	1,3760		
(4)	72–73/0,2	1,4511	-12,8	
(5)	175/740	1,4017	-5,1	0,9
(6)	118/745	1,3741	-10,2	5,8

[\*] Chemische Verschiebung (low field) bei 60 MHz gegen Tetramethylsilan als Standard.